

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of :
Kenji KITAMURA et al. :
Serial No. NEW : **Attn: APPLICATION BRANCH**
Filed August 6, 2003 : **Attorney Docket No. 2003-1095A**
MONOAZOLAKE PIGMENT COMPOSITION
AND GRAVURE INK USING THE SAME

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

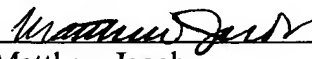
Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 229937/02, filed August 7, 2002, as acknowledged in the Declaration of this application.

A certified copy of said Japanese Patent Application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Kenji KITAMURA et al.

By 
Matthew Jacob
Registration No. 25,154
Attorney for Applicants

MJ/da
Washington, D.C. 20006-1021
Telephone (202) 721-8200
Facsimile (202) 721-8250
August 6, 2003

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月 7日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-229937

[ST.10/C]:

[JP 2002-229937]

出 願 人

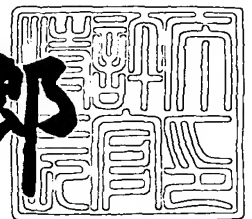
Applicant(s):

東洋インキ製造株式会社

2003年 7月 4日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3053200

【書類名】 特許願

【整理番号】 02P00197

【提出日】 平成14年 8月 7日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09B 67/08

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

【氏名】 北村 健二

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

【氏名】 加藤 茂樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

【氏名】 牧 均

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

【氏名】 後藤 祥子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

【氏名】 志鷹 基

【特許出願人】

【識別番号】 000222118

【氏名又は名称】 東洋インキ製造株式会社

【代表者】 佐久間 国雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015059

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 モノアゾレーキ顔料組成物及びそれを使用したグラビアインキ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 可溶性基を有する芳香族アミンをジアゾ化したジアゾ成分とカップラー成分とを、カップリング後レーキ化するかもしくはカップリングと同時にレーキ化してなるモノアゾレーキ顔料であって、上記レーキ化を上記カップラー成分 1 0 0 重量部に対して 0. 1 ~ 4 0 重量部の水溶性アクリル系重合体の存在下に行うことを特徴とするモノアゾレーキ顔料組成物。

【請求項 2】 レーキ化後の水スラリー 1 0 0 重量部（固形分）に、さらに水溶性アクリル系重合体 0. 1 ~ 3 0 重量部を添加し、顔料の表面処理をしてなる請求項 1 記載の顔料組成物。

【請求項 3】 レーキ化後の水スラリーを濾別乾燥した顔料 1 0 0 重量部に、さらに水溶性アクリル重合体の粉末 0. 1 ~ 3 0 重量部を添加し混合してなる請求項 1 記載の顔料組成物。

【請求項 4】 ジアゾ成分がアミノトルエンスルホン酸誘導体であり、カップラー成分が β -オキシナフトエ酸又は β -ナフトールである請求項 1 ないし 3 いずれか記載の顔料組成物。

【請求項 5】 請求項 1 ないし 4 いずれか記載の顔料組成物とグラビアインキビヒクルとからなることを特徴とするグラビアインキ。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】

本発明は、流動性、経時安定性、印刷適性及び印刷物の光沢を向上せしめたモノアゾレーキ顔料及び該顔料を用いたグラビアインキに関する。

【 0 0 0 2 】

【 従来 の 技 術 】

可溶性基を有する芳香族アミンをジアゾ成分とし、 β -オキシナフトエ酸又は β -ナフトール等をカップラー成分としてカップリングして得られたモノアゾレーキ顔料は、印刷インキ、塗料、プラスチックの着色等の各種用途に広く使用さ

れている。これらのモノアゾレーキ顔料は、その色調を透明、鮮明にするため、顔料の粒子形状を微細にする制御がなされてきた。しかしながら、この顔料をグラビアインキに使用した場合、粒子を微細化すればするほど顔料粒子の凝集が進みインキの粘度上昇やゲル化によって使用できないという欠点があった。上記欠点を解決するため、芳香族スルホン酸のホリマリン縮合物を添加剤として使用した顔料組成物(特開昭62-18472号公報)、水溶性アクリル系重合体を添加剤として使用した顔料組成物(特開平7-2922749)が提案されているが、粘度を下げる効果が弱かったり、印刷適性が不十分であったり実用的には充分でなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、グラビアインキにおける流動性、経時安定性、印刷適性及び印刷物の光沢の優れた顔料、及び該顔料を含むグラビアインキ組成物の提供を目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は、可溶性基を有する芳香族アミンをジアゾ化したジアゾ成分とカップラー成分とを、カップリング後レーキ化するもしくはカップリングと同時にレーキ化してなるモノアゾレーキ顔料であって、上記レーキ化を上記カップラー成分100重量部に対して0.1～40重量部の水溶性アクリル系重合体の存在下に行うことを特徴とするモノアゾ

レーキ顔料組成物とレーキ化後の水スラリー100重量部(固形分)に、さらに水溶性アクリル系重合体0.1～30重量部を添加し表面処理をしてなる顔料組成物、あるいは、レーキ化後の水スラリーを濾別乾燥した顔料100重量部に、さらに水溶性アクリル重合体0.1～30重量部を添加し混合してなる顔料組成物に関する。

【0005】

本発明のジアゾ成分を構成する可溶性基を有する芳香族アミンとしては、例え

ば 2-クロロ-5-アミノトルエン-4-スルホン酸、4-アミノトルエン-3-スルホン酸、4-クロロアニリン-3-スルホン酸、アンスラニール酸、4-クロロアンスラニール酸、2-ナフチルアミン-1-スルホン酸及びこれらのナトリウム塩等が例示されるが、中でもアミノトルエンスルホン酸の誘導体が好ましい。

【0006】

カップラー成分は、 β -オキシナトエ酸又は β -ナフトールが好ましいが、アセトアセトアニライド類であっても良い。本発明は、さらに水溶性アクリル系重合体をレーキ化時にカップラー成分 100 重量部に対して 0.1~40 重量部添加することに特徴を有する。

【0007】

水溶性アクリル系重合体の例として、アクリル酸-マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリマレイン酸、イソブチレン-マレイン酸共重合体、スチレンアクリル酸共重合体及びこれらのナトリウム塩、カリウム塩、あるいはアンモニウム塩があり、より具体的には花王（株）製ポイズ 520, 530, 540、デモール EP, P, LP、東亜合成化学工業製アロン T-40, A-10SL、ジョンソンポリマー（株）製ジョンクリル 67, 586, 611, 678, 680, 683、日本純薬（株）製ジュリマー AC-10S, AC-20N 等がある。

【0008】

本発明の水溶性アクリル系重合体をレーキ化時に使用する場合の添加量は、固形分換算でカップラー成分 100 重量部に対して 0.1~40 重量部が好ましく、さらに好ましくは 1~20 重量部である。水溶性アクリル系重合体の添加量が上記下限より少ないと本発明の効果が認められず、また、上記上限より多くても用いた分の効果が得られない。

【0009】

本発明のモノアゾレーキ顔料の製造は、従来公知のモノアゾレーキ顔料の製造方法に準じて実施できる。すなわち、可溶性基を有する芳香族アミンを常法に従ってジアゾ化し、一方カップラー成分を常法に従って調整後両者をカップリング

する。得られた染料に水溶性アクリル系重合体を添加後、顔料レーキ化用金属によりレーキ化する。顔料レーキ化用金属をジアゾ成分中もしくはカップラー成分中に、一方、水溶性アクリル系樹脂を予めカップラー成分に添加して、カップリングとアクリル系水溶液存在下でのレーキ化を同時に行ってもよい。顔料レーキ化用金属としては、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、マンガン等が例示される。

【 0 0 1 0 】

レーキ化の際、存在させる水溶性アクリル系重合体の使用量は、水スラリー 1 0 0 重量部（固形分）に、水溶性アクリル系重合体 0 . 1 ～ 3 0 重量部が好ましく、さらに好ましくは、1 ～ 2 0 重量部である。水溶性アクリル系重合体の添加量が上記下限より少ないと本発明の効果が認められず、また、上記上限より多くても用いた分の効果が得られない。水溶性アクリル樹脂は水溶液として添加することが好ましいが粉末を添加しても良い。

【 0 0 1 1 】

レーキ化後の水スラリーを濾別乾燥した顔料にさらに水溶性アクリル系重合体の粉末を添加して使用する場合の添加量は、乾燥顔料 1 0 0 重量部に、水溶性アクリル系重合体 0 . 1 ～ 3 0 重量部が好ましく、さらに好ましくは、1 ～ 2 0 重量部である。水溶性アクリル系重合体の添加量が上記下限より少ないと本発明の効果が認められず、また、上記上限より多くても用いた分の効果が得られない。

【 0 0 1 2 】

本発明のグラビアインキの構成としては、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン、ロジンエステル、石灰硬化ロジン、亜鉛硬化ロジン、マレイン化ロジン、フマル化ロジン、ニトロセルロース、エチルセルロース、ポリアミド、ポリウレタン、環化ゴム、塩化ゴム、アクリル樹脂等から選ばれる少なくとも 1 種の樹脂 1 0 ～ 8 0 重量部、インキ溶剤としては、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、アルコール、エステル、ケトン系溶剤、水等例えば、トルエン、キシレン、酢酸エチル、アセトン、ノルマルヘキサン、イソプロピルアルコール、水の少なくとも 1 種で 1 0 ～ 8 0 重量部、本発明の顔料組成物 5 ～ 3 5 重量部、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、セッコウ、アルミナ白、クレー、シリカ

、シリカ白、タルク、ケイ酸カルシウム、沈降性炭酸マグネシウム等の体質顔料 0～20 重量部からなり、その他補助剤として、可塑剤、紫外線防止剤、酸化防止剤、帯電防止剤、レベリング剤、消泡剤、ワックス等を適宜含むものである。

【0013】

本発明のモノアゾレーキ顔料組成物はグラビアインキ用の他、オフセットインキなどのインキおよび成形プラスチックの着色に使用することができる。

【実施例】

以下、実施例に基づき本発明をより詳細に説明する。例中、部は重量部、%は重量%を意味する。

【0014】

実施例 1

水 932 部に水酸化ナトリウム 16.8 部と 4-アミノトルエン-3-スルホン酸 78.5 部を入れ溶解する。これに 35%塩酸 105 部を加え酸析後、氷 840 部を加え 0℃に冷却し 35%塩化カルシウム 172 g を加える。水 95 部と亜硝酸ナトリウム 30 g からなる溶液を加え、3℃以下で 45 分間攪拌してジアゾ成分を得た。

β -オキシナフトエ酸 91 部を水 2100 部と水酸化ナトリウム 44.5 部からなる溶液に溶解し 15℃に冷却したものに、ジョンクリル 678 (ジョンソンポリマー株式会社製の水溶性アクリル樹脂) の 30%溶液(ジョンクリル 678 が 30 部、水酸化ナトリウム 3.8 部、水 66.2 部)を 18.7 部加えたものをカップラー成分とする。カップラー成分にジアゾ成分を 30 分間で滴下し、さらに 30 分間攪拌を続行してレーキ化反応を進めた。次に 85℃まで加熱し 30 分間攪拌を続けてレーキ化反応を完結した。35%塩酸で PH を 4.5～5.0 に調整後 30 分攪拌したのち濾過、水洗、乾燥して顔料組成物を得た。

【0015】

実施例 2

実施例 1 のレーキ化後顔料スラリー 100 重量部 (固形分) を 85℃まで加熱し 30 分間攪拌後 35%塩酸で PH を 4.5～5.0 に調整し、さらに、30%のジョンクリル 678 溶液 40 部を添加し 30 分攪拌したのち濾過、水洗、乾燥

して顔料組成物を得た。

【 0 0 1 6 】

実施例 3

実施例 1 の乾燥顔料組成物 1 0 0 重量部に、ジョンクリル 6 7 8 の粉末を 1 2 部添加し混合して顔料組成物を得た。

【 0 0 1 7 】

実施例 4

実施例 1 のジョンクリル 6 7 8 の 3 0 % 溶液の添加量を 9 . 4 部に減らして、実施例 1 と同様に操作し顔料組成物を得た。

【 0 0 1 8 】

実施例 5

実施例 4 のレーキ化後顔料スラリー 1 0 0 重量部（固形分）を 8 5 ° C まで加熱し 3 0 分間攪拌後 3 5 % 塩酸で P H を 4 . 5 ~ 5 . 0 に調整し、さらに、ジョンクリル 6 7 8 の 3 0 % 溶液 6 5 部を添加し 3 0 分攪拌したのち濾過、水洗、乾燥して顔料組成物を得た。

【 0 0 1 9 】

実施例 6

実施例 4 の乾燥顔料組成物 1 0 0 重量部に、ジョンクリル 6 7 8 の粉末を 1 9 . 5 部添加し混合して顔料組成物を得た。

【 0 0 2 0 】

実施例 7

実施例 1 の 4 - アミノトルエン - 3 - スルホン酸 7 8 . 5 部を、4 - アミノトルエン - 3 - スルホン酸 7 6 . 5 部と 2 - アミノナフタレン - 1 - スルホン酸 2 部の混合物に代え、さらにジョンクリル 6 7 8 の 3 0 % 溶液の添加量を 1 2 部に減らして、実施例 1 と同様に操作し顔料組成物を得た。

【 0 0 2 1 】

実施例 8

実施例 7 のジョンクリル 6 7 8 の 3 0 % 溶液の代わりにデモール E P 3 . 6 部（固形分）を添加し、他は実施例 7 と同様に操作して顔料組成物を得た。

【 0 0 2 2 】

実施例 9

実施例 7 の ジョンクリル 6 7 8 の 3 0 % 溶液の代わりにポイズ 5 2 0 を 2 . 0 部 (固形分) 添加し、他は実施例 7 と同様に操作して顔料組成物を得た。

【 0 0 2 3 】

実施例 1 0

実施例 7 の ジョンクリル 6 7 8 の 3 0 % 溶液の代わりにジュリマー A C - 1 0 S を 2 部 (固形分) 添加し、他は実施例 7 と同様に操作して顔料組成物を得た。

【 0 0 2 4 】

比較例 1

実施例 1 に於いて、ジョンクリル 6 7 8 の 3 0 % 溶液を添加しない他は、同様に操作して未処理顔料を得た。

【 0 0 2 5 】

比較例 2

実施例 1 に於いて、ジョンクリル 6 7 8 の 3 0 % 溶液 1 8 . 7 部 のかわりにロジンソープ 2 8 部 (固形分換算 5 . 6 部) を添加し、他は同様に操作して比較顔料を得た。

【 0 0 2 6 】

比較例 3

実施例 7 に於いて、ジョンクリル 6 7 8 の 3 0 % 溶液を添加しない他は、同様に操作して未処理顔料を得た。

【 0 0 2 7 】

次に本発明で得られた顔料のグラビアインキ適性を示す。

各例で得られたモノアゾレーキ顔料組成物を下記の方法で試験した。

【 0 0 2 8 】

(試験法)

1 . ポリウレタン系グラビアインキ

モノアゾレーキ顔料組成物	1 0 部
ポリウレタン系ワニス	4 0 部

溶 剤 (M E K)	4 0 部
-------------	-------

添加剤	1 0 部
-----	-------

上記配合物を容量 2 2 5 m l マヨネーズ瓶に 5 m m ϕ ガラスビーズ 1 0 0 g と共に仕込み、9 0 分間ペイントコンディショナーで分散する。

2. 水系グラビアインキ

モノアゾレーキ顔料組成物	3 0 部
--------------	-------

水系ワニス	3 0 部
-------	-------

水	3 9 部
---	-------

添加剤	1 部
-----	-----

上記配合物を容量 2 2 5 m l マヨネーズ瓶に 3 m m ϕ アルミナビーズ 2 0 0 g と共に仕込み、9 0 分間ペイントコンディショナーで分散する。

【 0 0 2 9 】

それぞれのグラビア試験の結果を表 1、表 2 に示す。

インキ化直後の流動性は、ガラス容器に入れたインキを、2 5 $^{\circ}$ C 恒温槽に入れた後 B M 型粘度計で測定した。(単位は c p s)

経時流動性は、ガラス容器に入れたインキを、4 0 $^{\circ}$ C 恒温槽で 4 日間保存した後、2 5 $^{\circ}$ C 恒温槽に 1 時間入れた後測定した。

透明性は、得られたインキを展色したフィルムでの透明性を目視で観察し、優れている方から順に、◎、○、△、×で評価した。

光沢は、インキを展色したフィルムをグロスメーター (6 0 $^{\circ}$) で測定した。

版詰まり性は、小型印刷機により、1 0 0 m / 分のスピードで 3 0 分間運転後の印刷物のインキ着肉性を目視で観察し、優れている方から順に、◎、○、△、×で評価した。

【 0 0 3 0 】

表 1 ポリウレタン系グラビアインキでの試験結果

【 0 0 3 1 】

【表 1】

評価項目	流動性		透明性	光沢 (%)	版詰まり性
	インキ化直後	40℃経時4日後			
	6/60rpm	6/60rpm			
実施例 1	430 / 300	740 / 540	◎	82	○
実施例 2	60 / 60	460 / 350	◎	80	◎
実施例 3	60 / 60	430 / 330	◎	80	◎
実施例 4	390 / 270	540 / 390	○	82	○
実施例 5	75 / 70	140 / 110	○	79	◎
実施例 6	70 / 70	250 / 180	○	78	◎
比較例 1	410 / 270	500 / 350	×	75	×
比較例 2	450 / 320	1050 / 760	◎	83	×

【0032】

表 2 水系グラビアインキでの試験結果

【0033】

【表 2】

評価項目	流動性		透明性	光沢 (%)	版詰まり性
	インキ化直後	40℃経時4日後			
	6/60rpm	6/60rpm			
実施例 7	140 / 120	680 / 440	◎	20	○
実施例 8	160 / 150	700 / 470	◎	20	○
実施例 9	200 / 180	870 / 520	○	20	○
実施例 10	300 / 260	970 / 630	○	20	○
比較例 3	190 / 160	3960 / 2200	×	19	△

【0034】

【発明の効果】

本発明によれば、モノアゾレーキ顔料製造において水溶性アクリル系重合体の添加により流動性、経時安定性、印刷適性及び印刷物の光沢の優れた顔料、及びグラビアインキ組成物が得られる。

【書類名】要約書

【要約】

【目的】流動性、経時安定性、印刷適性及び印刷物の光沢の優れたグラビアインキ組成物を提供する。

【構成】可溶性基を有する芳香族アミンをジアゾ化したジアゾ成分とカップラー成分とを、カップリング後レーキ化するかもしくはカップリングと同時にレーキ化してなるモノアゾレーキ顔料であって、上記レーキ化を上記カップラー成分 1 0 0 重量部に対して 0. 1 ~ 4 0 重量部の水溶性アクリル系重合体の存在下に行うことを特徴とするモノアゾレーキ顔料組成物、及びレーキ化後の水スラリー 1 0 0 重量部（固形分）に、さらに水溶性アクリル系重合体 0. 1 ~ 3 0 重量部を添加し表面処理した顔料組成物、及びレーキ化後の水スラリーを濾別乾燥した顔料 1 0 0 重量部に、さらに水溶性アクリル重合体の粉末 0. 1 ~ 3 0 重量部を添加し混合してなる顔料組成物、及び該顔料組成物とグラビアインキビヒクルとからなることを特徴とするグラビアインキ。

【選択図】なし

【書類名】 手続補正書

【整理番号】 02P00197

【提出日】 平成14年12月 2日

【あて先】 特許庁長官 殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2002-229937

【補正をする者】

【識別番号】 000222118

【氏名又は名称】 東洋インキ製造株式会社

【代表者】 佐久間 国雄

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 発明者

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

【氏名】 北村 健二

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

【氏名】 加藤 茂樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

【氏名】 牧 均

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株

式会社内

【氏名】 後藤 様子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区京橋二丁目 3 番 1 3 号 東洋インキ製造株
式会社内

【氏名】 志鷹 基

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区京橋二丁目 3 番 1 3 号 東洋インキ製造株
式会社内

【氏名】 城丸 修

【その他】 誤記の理由は譲渡証作成時に発明者の一人（城丸 修）
を記入漏れしたためです。

【プルーフの要否】 要

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000222118]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都中央区京橋2丁目3番13号
氏 名 東洋インキ製造株式会社